



TITLE:

界面活性剤の熱分解ガスクロマト  
グラフィーによる分析に関する研  
究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

中川, 照真

---

CITATION:

中川, 照真. 界面活性剤の熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析に  
関する研究. 京都大学, 1969, 薬学博士

ISSUE DATE:

1969-09-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213236>

RIGHT:

氏 名	中 川 照 真 なか がわ てる みち
学 位 の 種 類	薬 学 博 士
学 位 記 番 号	薬 博 第 63 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	薬 学 研 究 科 薬 学 専 攻
学位論文題目	界面活性剤の熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析に関する研究

論文調査委員 (主 査)  
教授 宇野豊三 教授 岡田寿太郎 教授 田 中 久

### 論 文 内 容 の 要 旨

界面活性剤の親油性基を構成する炭化水素は従来その原料を天然物に求めていたが、近年合成により大量に作られるようになり、それに伴って親油性基の分布も広汎になって来た。

一方界面活性剤の物理化学的性質、微生物学的性質は、その親油性基の種類に依存する所が大きく、この分析法の確立が必要である。しかし従来の分析法では、広汎な分布を持つ混合物の分離分析は全く行なわれ得ないかあるいは、不十分にしか行なわれ得ない状態であった。

一方、近年ガスクロマトグラフィーの開発に伴って、物質の分離分析は飛躍的に発展し界面活性剤の分析にも広く適用されるようになったが適用の範囲は一部に限られ、かつ前処理操作等の面で不十分な点が多かった。そこで著者は界面活性剤親油性基の系統的分析法の確立を目的として、熱分解ガスクロマトグラフィーの適用を行なった。

まず、界面活性剤を陽イオン性、陰イオン性、非イオン性に大別し、個々の種類に属する代表的活性剤の熱分解反応を調べ、次いでその熱分解ガスクロマトグラフィーへの適用性を検討し、その知見に基づいて分析法を作成し市販品の分析を行ない、更に混合界面活性剤への適用を試みた。

まず、陽イオン性界面活性剤の中のベンザルコニウム塩は熱分解によりアルキルジメチルアミン及びベンジルハライドを生成することが判明したので親油性基の分布はアルキルジメチルアミンとして、GC 分析された。また、アルキルトリメチルアンモニウム塩の場合には、アルキルジメチルアミン及びメチルハライドを生成し、アルキルピリジニウム塩の場合には、アルキルハライドとピリジンを生じたので、それぞれアルキルジメチルアミン、アルキルハライドを用いて、親油性基分布を G. C. 分析することができた。アルキルアニリニウム塩では長鎖アルキル基の脱離と同時にメチル基の脱離も一部見られた。これらのことから、アンモニウム窒素よりの各種官能基の熱による脱離に関して考察を加えた。

次に、陰イオン性界面活性剤の中から、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、石けん等を取り上げて、熱分解ガスクロマトグラフィーによる検討を行なった。アルキルス

ルホン酸塩の場合にはアルカリ熔融を適用し、生成したオレフィンを用いて親油性基分析が可能であることを示すと共に、アルカリの種類、反応温度の変化が反応に与える影響を調べ、反応機構の推定も行なった。アルキル硫酸塩についてもアルカリ熔融を行なったが、この場合にはオレフィン以外に対応するアルキル炭素数を持つアルコール、ジアルキルエーテルの単離に成功し、反応機構の推定を行なった。親油性基の分析はオレフィンのピークを用いて行なった。次にアルキベンゼンスルホン酸塩はアルカリ熔融により対応するアルキルフェノールとして、GC 分析を行なった。

石けんを代表とする長鎖脂肪酸塩に関してはこれと酢酸金属塩との混合物を乾留することにより生成する長鎖アルキルメチルケトンを経 GC 分析する方法を開発した。塩を構成する金属の種類、混合比、及び反応温度が反応に与える影響に関しても検討を加えた。

アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩に対応するアルキルホスホン酸塩、アルキルリン酸塩についてもアルカリ熔融ガスクロマトグラフィーを行なった。非イオン性界面活性剤については長鎖脂肪族アルコール、及び長鎖アルキルフェノールに EO を付加重合させたエーテル型非イオン性界面活性剤と長鎖脂肪酸に EO を付加重合させた形のエステル型非イオン性界面活性剤をとり上げて熱分解ガスクロマトグラフィーを行なった。エーテル型非イオン性界面活性剤の中で、長鎖脂肪アルコール EO 付加物はアルカリ熔融によりオレフィン、アルコール、アルキルビニルエーテルを生成するが親油性基分布の分析はオレフィンを用いて行ない、長鎖アルキルフェノール EO 付加物はアルカリ熔融により生成するアルキルフェノールを用いて GC 分析を行なった。またエステル型非イオン性界面活性剤は加水分解により容易に親油性基を長鎖脂肪酸として回収出来ることから、前述の長鎖脂肪酸塩の分析法に帰することができる。

最後に非イオン性と陰イオン性、及び非イオン性と陽イオン性界面活性剤の混合物の親油性基の分離分析を行ない、これを市販洗剤へ適用し、市販洗剤中のこれら活性剤の分布を知ることができた。

## 論文審査の結果の要旨

界面活性剤の分析は従来親水性基の化学的性質の違いに着目した方法が主流であって、親油性基の分析法に関する研究は充分に行なわれていない。しかも親油性基の種類が界面活性剤の性質、品質を左右するところが大きいので、その分析法を確立することは意義が大きい。中川はこの点に着目して熱分解ガスクロマトグラフィーによる界面活性剤の親油性基分析を行なっている。

陽イオン活性剤の中、ベンザルコニウム塩は熱分解によりアルキルジメチルアミンおよびベンジルハライドを生成することを見出し、前者を用いガスクロにより親油性基分析を行ない、アルキルトリメチルアンモニウム塩はアルキルジメチルアミンとして、アルキルピリジニウム塩はアルキルハライドに熱分解してガスクロ分析を行なうことに成功した。また四級アンモニウム塩の窒素に結合する各種官能基の熱安定性は  $-\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、……、 $-\text{C}_6\text{H}_4$  の順に脱離し難くなることを明らかにしている。

陰イオン活性剤中、アルキルスルホン酸、アルキル硫酸、アルキルベンゼンスルホン酸については、アルカリ熔融を行ない、生成したオレフィンまたはアルキルフェノールを経ガスクロ分析することにより定量すると同時に親油性基分布を測定し、その反応機構を推定している。石けんについては酢酸金属塩との混合物を乾留することにより生成するアルキルメチルケトンを経ガスクロ分析する方法を考案した。

エチレンオキシドを付加重合させたエーテル型非イオン性活性剤の熱分解ガスクロに際しては、アルカリ熔融により生じたオレフィンを、また長鎖アルキルフェノールエチレンオキシド付加物はアルカリ熔融により生じたアルキルフェノールをガスクロ分析した。

これら分析法を市販の界面活性剤について行ない市販品中の界面活性剤の分布を簡単に知ることに成功した。

従来から未開拓であった親油性基分析に分解ガスクロを利用した本研究は実用価値が高く、界面活性剤研究の進歩に貢献するところ大である。

よって本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認定する。